Ueber die Senföle

und einige Derivate derselben.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

genehmigt

von der philosophischen Facultät

der Universität Göttingen

von

Georg Zierold.

BERLIN 1874.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke).

Marienstr. 10.

Ueber die Scheitel

und einige Derivate derselben.

Seinem Bruder

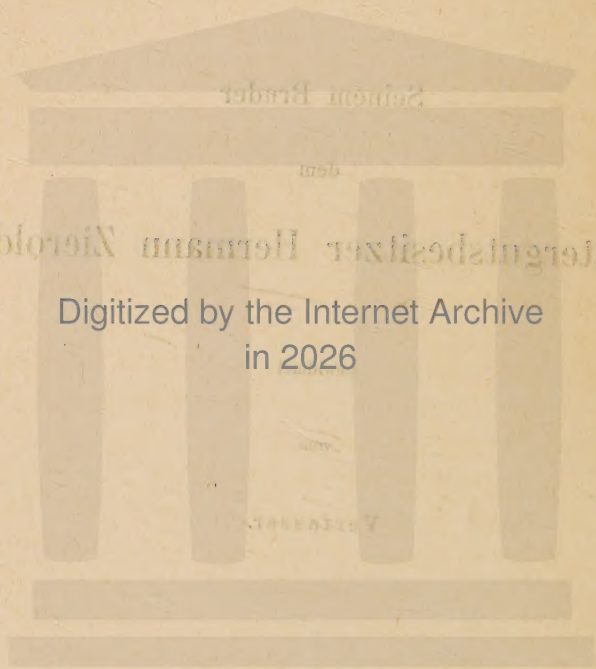
dem

Rittergutsbesitzer Hermann Zierold

gewidmet

vom

Verfasser.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544702_0073

Das Studium der organischen Chemie wurde durch einige in dem Pflanzen- und Thierreich vorkommende Körper, die durch auffallende Eigenschaften sich kennzeichneten, veranlasst. Man entdeckte in manchen Pflanzen Säuren, giftige Alkaloïde und in anderen Stoffe, die auf irgend eine Weise direkt oder nach Erleiden einer Umsetzung besondere, auf die Sinne wirkende Eigenschaften hatten. So definirte Berzelius die organische Chemie als die Chemie der Pflanzen- und Thierkörper oder der Stoffe, die unter dem Einflusse der Lebenskraft gebildet werden und aus diesen durch chemische Umwandlungen entstehen.

Mit dem Fortschritte der organischen Chemie fielen die Schranken, welche die Lebenskraft bei den organischen Umsetzungen zu gebieten schien. Man erkannte die Möglichkeit, jeden, sei es auch noch so zusammengesetzten Körper auf dem Wege der Synthese in der Weise darzustellen, dass man, von den Elementen ausgehend, nach der Kenntniss der rationellen Atomconstitution den Aufbau des Moleküls versuchte. Wenn dies auch bisher nicht in allen Fällen gelang, so ist doch kein Grund vorhanden, an der Möglichkeit zu zweifeln. Bekannt mit der Konstitution eines Körpers,

gelang es alsdann, nicht nur ihn selbst, sondern auch die höheren Homologen desselben, die Analogen aus anderen Reihen zu erhalten und auf diese Weise Gruppen künstlich dargestellter Körper kennen zu lernen, die zwar ihrer chemischen Natur nach den natürlich vorkommenden entsprechen, selbst aber noch nicht in der Natur aufgefunden worden sind.

Die Verhältnisse waren in besonderer Weise Veranlassung, dass manche Chemiker das Studium natürlich vorkommender organischer Verbindungen im Hinblick auf die vorhin erwähnten Umstände wieder aufnahmen und hat sich dieses Studium in hervorragender Weise reich an Ergebnissen erwiesen. Keine Körpergruppe möchte dieses in schlagenderer Weise bekräftigen, als die der sogenannten Senföle. Es möge in Folgendem der Versuch gemacht werden, das, was bisher über dieselben bekannt ist, zusammenzustellen und daran einige neue Beobachtungen anzuknüpfen.

Bis in die letzten Jahre hinein war von der heute so zahlreichen Gruppe der Senföle nur ein einziges bekannt, welches dem Samen des schwarzen Senfs (Sinapis nigra) entstammte. Dasselbe wurde schon früher von verschiedenen Forschern untersucht. Aufmerksam gemacht auf den Umstand, dass das Senfmehl mit Wasser befeuchtet auf der Hand Blasen giebt, suchte man das diese Wirkung hervorbringende Prinzip zu isoliren und gelangte auf diese Weise zur Kenntniss des Senföls par excellence. Dasselbe wird dargestellt, indem man gröblich gepulverten schwarzen Senfsamen durch kaltes Pressen möglichst vom fetten Oel befreit

und dann die gepulverten Presskuchen mit 5 pCt. gepulvertem weissen Senfsamen mengt, worauf das Gemenge in verzinnten Gefässen mit der vierfachen Menge lauwarmen Wassers übergossen wird und mehrere Stunden stehen bleibt. Man destillirt dann so lange durch direkten Dampf, als mit dem Wasser noch Oeltropfen übergehen. Das vom Oel getrennte Wasser wird bei der folgenden Operation wieder benutzt. Das Oel stellt eine farblose Flüssigkeit dar, welche die Augen zu Thränen reizt, scharf schmeckt, auf der Haut Blasen zieht, bei 148°[1]) siedet, bei 15° das spezifische Gewicht von 1,010 besitzt, deren spezifische Wärme nach Kopp gleich 0,432[2]) ist. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich dagegen in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss. Ueber sein Verhalten zu Chlor und Brom wird angegeben, dass es sich verharze. Durch Salpetersäure wird es in Schwefelsäure, Oxalsäure und andere Produkte oxydirt. Chromsäure verwandelt es in Essigsäure und etwas Propionsäure. Mit Wasser zersetzt es sich in der Kälte langsam in Crotonitril $C_3 H_5 NC$, welches aus diesem Grunde im käuflichen Senföl enthalten ist.

In Bezug auf einige charakteristische Eigenschaften des Senföls liegen schon in früher Zeit empirische Beobachtungen vor, die erst durch spätere Untersuchungen bestätigt resp. erklärt wurden.

Schon Dumas und Pelouze[3]) hatten die Beobachtung

---

[1]) Ann. ch. ph. 95. 128.

[2]) Kopp, Ber.

[3]) Ann. ch. ph. 10. 324.

gemacht, dass das Senföl mit Ammoniak eine krystallinische Verbindung liefert (ohne hierfür eine Formel aufzustellen). Hesse[1]) stellte fest, dass sich das Senföl nicht bildet, wenn man sofort stark erhitzt, sondern man muss die Masse längere Zeit mit kaltem oder lauem Wasser stehen lassen, wobei sich reichliche Mengen des Senföls bilden.

Simon[2]) unterschied verschiedene in den Senfarten vorkommende Stoffe und konstatirte, dass bei der Senfölbildung aus dem Senfmehl Wasser zugegen sein müsse.

Die erwähnten Arbeiten wurden an Bedeutung durch diejenige von Bussy[3]) übertroffen, welcher zuerst auf die bei der Bildung des Senföls stattfindenden Phasen und Stadien des Umbildungsprozesses ein klares Licht warf. Bussy bewies, dass in dem Samen des schwarzen Senfs das ätherische Senföl nicht direct enthalten sei, sondern erst durch eine eigenthümliche, durch besondere Umstände begünstigte Umbildung aus anderen im Samen enthaltenen Bestandtheilen entstehe. Als einen dieser Bestandtheile erkannte er das Kaliumsalz einer Säure, der Myronsäure, welche durch eine andere, in dem Samen enthaltene eigenthümliche, dem Emulsin ähnliche Substanz, das Myrosyn in Berührung mit Wasser, Senföl, Glucose und saures schwefelsaures Kalium bildet. Die Myronsäure ist geruchlos, nicht flüchtig, deutlich sauer, die im freien Zustand eine farb-

[1]) Ann. ch. ph. 14. 41.
[2]) ibid. 28. 291.
[3]) ibid. 34. 223.

lose, leicht zersetzbare Flüssigkeit, koncentrirt eine melasseähnliche Masse bildet.

Da, wie schon bemerkt, im schwarzen Senfsamen die Myronsäure als Kaliumsalz bei gleichzeitiger Anwesenheit von Myrosin vorhanden ist, lässt sich die Myronsäure durch Wasser nicht direkt aus dem Samen darstellen. Bei Zusatz von letzterem tritt augenblicklich der scharfe Geruch des Senföls auf. Will man die Säure erhalten, so muss man das als Ferment wirkende Myrosin durch Hitze oder Säuren zum Gerinnen bringen und dadurch dessen Wirkung vernichten. Dies geschieht nach Bussy (l. c.), indem man den Samen bei 100° trocknet, das fette Oel auspresst und die Masse erst mit kaltem Alkohol, sodann mit solchem von 50—60° auszieht, wodurch das Myrosin unwirksam gemacht und Stoffe, die bei der Krystallisation hinderlich sind, ausgezogen werden. Durch nochmaliges Pressen, Behandeln mit kaltem und warmem Wasser, Eindampfen der wässerigen Lösung, die man zur Entfernung des Restes der Verunreinigungen mit verdünntem Alkohol versetzt hat, erhält man schöne durchsichtige Krystalle von myronsaurem Kalium. Diese sind an der Luft unveränderlich, löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, unlöslich dagegen in absolutem Alkohol. Bariumnitrat, Bleiacetat Quecksilberchlorid und Calciumchlorid fällen die Auflösungen des myronsauren Kaliums nicht, während Weinsäure und Platinchlorid die gewöhnlichen Kaliumreaktionen geben. Erhitzt man das myronsaure Kalium stark, so bleibt (saures) schwefelsaures Kalium zurück. Zur Darstellung der freien

Säure kann man die Lösung des Kaliumsalzes entweder mit Weinsäure versetzen und den Weinstein durch Alkohol ausfällen oder die Säure durch Zersetzen des myronsauren Bariums mit Schwefelsäure freimachen.

Die Angabe von Bussy[1]), dass durch salpetersaures Silber im myronsauren Kalium kein Niederschlag entsteht, ist von Kopp und Will[2]) berichtigt worden, indem sich nach Angabe dieser beiden Forscher ein weisser Niederschlag bildet.

Das Kaliumsalz der Myronsäure hat die Zusammensetzung: $C_{10} H_{18} K . NS_2 O_{10}$, woraus sich für die freie Säure die Formel: $C_{10} H_{19} NS_2 O_{10}$ ergiebt. Hierdurch erklärt sich die Bildung des Senföls aus dem myronsauren Kalium durch die Gleichung: $C_{10} H_{18} KNS_2 O_{10} = C_4 H_5 NS + C_6 H_{12} O_6 + KHSO_4$.

Der Silberniederschlag hat die Zusammensetzung: $C_4 Ag_2 H_5 NS_2 O_4$, indem Zucker in Lösung bleibt.

Zieht man von der Formel der Myronsäure

	$C_{10} H_{19} NS_2 O_{10}$
Zucker ab	$C_6 H_{12} O_6$
so bleibt	$C_4 H_7 NS_2 O_4$
hiervon 1 Mol. Senföl	$C_4 H_5 NS$
abgezogen bleibt . .	$H_2 S O_4$;

so dass sich der Niederschlag als eine Doppelverbindung von Silbersulfat ($Ag_2 SO_4$) + Senföl ($C_4 H_5 NS$) = $C_4 Ag_2 H_5 NS_2 O_4$ auffassen lassen könnte. Behandelt man den Silberniederschlag mit Schwefelwasserstoff, so zerfällt er in Crotonitril, Schwefelsäure, Silbersulfid und Schwefel:

[1]) Ann. ch. ph. 34. 226. [2]) Jahresber. 13. 565.

$$C_4 Ag_2 H_5 NS_2 O_4 + H_2 S =$$
$$Ag_2 S + S + H_2 SO_4 + C_4 H_5 N$$

Durch dieses Verhalten wird die Ansicht, dass der Silberniederschlag eine Verbindung von Silbersulfat mit Senföl sei, wahrscheinlich gemacht. Der Schwefelwasserstoff wirkt auf zwei Weisen. Erstens substituirt sein Wasserstoff das Silber, indem Schwefelsäure frei wird. Zweitens wirkt der Wasserstoff Schwefel entziehend auf das Senföl, indem er es in das dem Allylcyanid isomere Crotonitril verwandelt. Das die Umwandlung des myronsauren Kaliums in Senföl bewirkende Ferment, das Myrosin, hat im trockenen Zustand das Aussehen des Albumins und Aehnlichkeit mit dem von Liebig beschriebenen Emulsin, lässt sich jedoch durch letzteres bei der Bildung des Senföls nicht ersetzen. Mit Wasser, Alkohol und Säuren gerinnt es in der Wärme und verliert die Fähigkeit der Senfölbildung aus dem myronsauren Kalium. Bei längerer Berührung mit Wasser gelingt es ihm, die Fähigkeit, ähnlich wie dem Emulsin, unter analogen Umständen wieder mitzutheilen. Während der weisse Senf kein myronsaures Kalium enthält, zählt er das Myrosin unter seine Bestandtheile. Man stellt es daraus dar, indem man das Mehl mit Wasser auszieht, bei einer unter 40° liegenden Temperatur verdampfen lässt und die Masse mit Alkohol reinigt. Mischt man so dargestelltes Myrosin mit myronsaurem Kalium oder mit Mehl des schwarzen Senfes, indem das Myrosin geronnen ist, so tritt bei Gegenwart von Wasser sofort die Bildung des Oels ein, welches an seinem scharfen Geruch erkannt wird und

durch Destillation getrennt werden kann. Dies war die Summe dessen, was man über das Senföl wusste, als Will[1]) seine schöne Untersuchung zur weiteren Aufklärung der Konstitution dieses Körpers lieferte. Will machte auf den hohen Schwefelgehalt des Oeles aufmerksam, der die aus der Familie der Cruciferen stammenden ätherischen Oele kennzeichnet, zu denen z. B. auch das von Wertheim[2]) entdeckte Knoblauchöl zu rechnen ist. Die von Dumas und Pelouze entdeckte Verbindung des Allylsenföls wurde von Will näher untersucht und von Hofmann als der geschwefelte Allylharnstoff:

$$\left.\begin{matrix} CS \\ C_3H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2$$

erkannt, welcher gewöhnlich mit dem Namen Thiosinammin bezeichnet wird.

Behandelt man den geschwefelten Allylharnstoff mit Quecksilberoxyd oder Bleioxyd, so tritt das durch Entschwefelung in farblosen Nadeln krystallisirte Hydrat einer Base von der Formel: $(C_4H_6N_2)_2H_2O$ auf, deren Bildung durch die Gleichung:

$$C_4H_8N_2S + PbO =$$
$$H_2O + PbS + C_4H_6N_2$$

gegeben ist. Dieser Base, welche Sinammin genannt worden ist, kann man bei 100° ihr Wasser entziehen.

Die von Weltzien[3]) angestellten Betrachtungen über

[1]) Ann. ch. ph. 52. 1; 92. 59.

[2]) ibid. 51. 289; 55. 297.

[3]) ibid. 94. 103.

die Konstitution des Thiosinammins sind durch spätere Beobachtungen, die im Vorhergehenden kurz angedeutet sind, ergänzt resp. berichtigt worden.

Dass man durch Einwirkung eines substituirten Ammoniaks, z. B. Methyl- oder Aethylamin, das methylirte resp. das äthylirte Thiosinammin erhält, ist durch die Untersuchungen von Hinterberger[1]) konstatirt worden, welcher auch das Entschwefelungsprodukt, das Aethylsinammin, durch analoge Behandlung des Aethylthiosinammins erhielt.

Anders verhält sich das Senföl gegen Metalloxyde bei Gegenwart von Wassser. Dass man dem ätherischen Senföl durch Bleioxydhydrat den ganzen Schwefelgehalt entziehen könne, hat schon Simon nachgewiesen. Will hat die von Simon beobachtete, mit Sinapolin[2]) benannte Base näher untersucht und gefunden, dass unter dem Einfluss des Bleihydrats, bei Gegenwart von Wasser, Kohlensäure abgespalten wird, und ergiebt sich die Bildung des Sinapolins nach der Gleichung:

$$2\,(C_4\,H_5\,NS) + 3\,Pb\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. =$$

$$C_7\,H_{12}\,N_2\,O + 2\,Pb\,S + Pb\,CO_3 + 2\,H_2\,O.$$

Von hervorragender Bedeutung ist die Bemerkung, welche Will (l. c.) an dieser Stelle macht. Er beobachtet, dass der Schwefel mit dem Kohlenstoff im Verhältniss, wie sie im Schwefelkohlenstoff enthalten sind, ausgetreten ist und im Momente seiner Ausscheidung

---

[1]) Ann. ch. ph. 83. 346.

[2]) Poggend. Ann. 43. 651; 44. 593.

mit den Elementen des Wassers in Schwefelwasserstoff und Kohlensäure zerfalle. Spätere Beobachtungen haben dieser Thatsache ein ganz besonderes Interesse beigelegt, als in der That der Schwefelkohlenstoff bei der Bildung der von Hofmann entdeckten künstlichen Senföle direkt betheiligt ist. Ein Blick auf die Formel des Sinapolins giebt dessen Konstitution als Diallylharnstoff zu erkennen. Derselbe Körper wurde von Hofmann und Cahours[1]) durch Erhitzen von Cyansäureallyläther mit Wasser erhalten:

$$2\begin{matrix}CO\\C_3H_5\end{matrix}\Big\}N + H_2O = \begin{matrix}CO\\(C_3H_5)_2\\H_2\end{matrix}\Big\}N_2 + CO_2,$$

welche Reaktion seine Auffassung als Harnstoff ausser Zweifel stellt.

Durch Einwirkung von alkoholischem Kaliumhydrat entsteht nach Will ein Körper, welchem er die Zusammensetzung: $C_7H_7N_2SO$ gegeben hat. Die Formel dieses Körpers wurde später von Hofmann[2]) insofern rektificirt, als er in diesem Körper das halbgeschwefelte Allylurethan erkannte:

$$C_6H_{11}NSO = CS\begin{cases}O(C_2H_5)\\NH(C_3H_5).\end{cases}$$

Die Bildung desselben erklärt sich dadurch, dass das Senföl die Elemente des Alkohols aufnimmt und obige Verbindung bildet:

$$\begin{matrix}CS\\C_3H_5\end{matrix}\Big\}N + \begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\Big\}O = C_6H_{11}NSO.$$

[1]) Ann. ch. ph. 100. 359.

[2]) Ber. d. d. ch. Ges. 69. 119.

Nebenbei entsteht hier nach Will (l. c.) die Kaliumverbindung einer eigenthümlichen Säure, der Schwefelsenfsäure, deren Zusammensetzung als $C_4 H_7 NS_2$ herausgefunden wurde und als Allylsulfocarbaminsäure

$$CS \begin{cases} SH \\ NH\,(C_3 H_5) \end{cases}$$

aufzufassen ist. Ihr Molekül ist allerdings nur in den Salzen beständig.

Nach weiteren Betrachtungen stellt Will[1]) in seiner prachtvollen Arbeit die Konstitution des Senföls als die Schwefelcyanverbindung des Allyls hin und ergiebt sich durch diese Abhandlung und spätere Versuche der Zusammenhang zwischen dem Senföl und seinen wichtigsten Derivaten kurz in folgender übersichtlich zusammengestellten Tabelle:

$C_3 H_5 NCS$ . . . . . =	Senföl.
$C_3 H_5 NCS + NH_3 =$	
$C_4 H_8 N_2 S = \left.\begin{matrix} CS \\ (C_3 H_5) \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2 =$	Thiosinammin oder Allylsulfoharnstoff.
$C_4 H_6 N_2$ . . . . . =	Sinammin.
$C_7 H_{12} N_2 O$ . . . . . =	Sinapolin oder Diallylharnstoff.
$CS \left\{\begin{matrix} O\,(C_2 H_5) \\ NH\,(C_3 H_5) \end{matrix}\right\}$ . . . =	halbgeschwefeltes Allylurethan.

Es soll hier nicht unerwähnt bleiben, dass Zinin[2]) und gleichzeitig Berthelot und de Luca das Senföl

---

[1]) Ber. d. d. ch. Ges. 92. 59.

[2]) Ann. ch. ph. 95. 128.

künstlich durch Einwirkung von alkoholischer Sulfocyankaliumlösung auf Allyljodid erhalten haben.

Lange Zeit hindurch ruhte die Untersuchung des Senföls; man kannte zwar scheinbare Analoge desselben, z. B. in der Fettreihe das Schwefelcyanäthyl, -methyl, allein das Aussehen, der Geruch, der ganze chemische Habitus dieser Verbindungen, sowie deren Zersetzungsprodukte gaben in keiner Weise Veranlassung, einen näher eingehenden Vergleich dieser Körper mit dem Allylsenföl anzustellen. Erst als Hofmann die den eigentlichen Nitrilen isomeren Isonitrile entdeckte, stellte man in Bezug auf die Stellung des C zum N und dem Radikal Betrachtungen an, welche diese höchst interessanten Isomerien in ein helles Licht stellten.

Damit war auch die Veranlassung gegeben, in Bezug auf die CNS-Gruppe in ihrer Atomstellung unter sich, sowie zu dem Radikal neue Beziehungen aufzufinden. — Die Frucht war die Entdeckung der den Schwefelcyanäthern isomeren Senföle der anderen Reihen, speziell der Fett- und aromatischen Reihe.

Schon früher waren Produkte bekannt, welche durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Basen entstehen. So z. B. das Diphenylsulfocarbamid, welches durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Anilin sich bildet. Hofmann[1]) untersuchte die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf eine alkoholische Lösung von Aethylamin und erhielt das Aethylaminsalz der Aethylsulfo-

[1]) Ber. d. d. ch. Ges. 68. 25.

carbaminsäure als in sechsseitigen Tafeln krystallisirende Masse. Dieselben entstehen nach der Gleichung:

$$2\,C_2H_5NH_2 + CS_2 = CS\left\{\begin{matrix} S\,.\,NH_3\,(C_2H_5) \\ NH\,(C_2H_5)\end{matrix}\right.$$

und verwandeln sich mit Natronlauge unter Aethylaminentwickelung in das Natronsalz der entsprechenden Säure und Aethylamin. Aus letzterem Salz setzt man durch Chlorwasserstoffsäure die Säure in Freiheit, welche, zuerst ein Oel, bald krystallinisch erstarrt. Zu bemerken ist, dass ein zu grosser Ueberschuss von Säure die Bildung von Schwefelkohlenstoff und chlorwasserstoffsaurem Aethylamin veranlasst. In höherer Temperatur entwickelt sich aus dem äthylsulfocarbaminsauren Aethylamin Schwefelwasserstoff, indem Diäthylharnstoff (Diäthylsulfocarbamid) entsteht:

$$CS\left\{\begin{matrix} SNH_3\,(C_2H_5) \\ NH\,(C_2H_5)\end{matrix}\right. = H_2S + \left.\begin{matrix} CS \\ (C_2H_5)_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$$

Bei der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure geht ein Produkt über, welches den stechenden Geruch des Senföls zeigt und sich als das dem Allylsenföl homologe Produkt der Aethylreihe herausstellt, indem sich Diäthylsulfocarbamid unter dem Einfluss des Phosphorsäureanhydrids in Aethylsenföl und Aethylamin spaltet.

$$\left.\begin{matrix} CS \\ (C_2H_5)_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2 = \left.\begin{matrix} (C_2H_5) \\ H_2\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} (CS) \\ (C_2H_5)\end{matrix}\right\} N.$$

Dass dieses Produkt in seinem Verhalten dem Allylsenföl ähnlich ist, zeigt seine Eigenschaft, mit Ammoniak ein dem Thiosinammin entsprechendes Produkt zu bilden, das bei 89° schmelzende Aethylsulfocarbamid:

$$\left.\begin{matrix} CS \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N + NH_3 = \left.\begin{matrix} CS \\ C_2H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2.$$

Ebenso sind auch die dem Methyl-, Aethyl- etc. Thiosinammin entsprechenden Produkte erhalten worden, also das Diäthylsulfocarbamid, Methyläthylsulfocarbamid etc. Diese Reaktionen zeigen schon, dass dieser Körper das wahre Homolog des Allylsenföls ist, während sich das bereits bekannte Schwefelcyanäthyl nur als einfaches Isomer auffassen lässt.

Die Voraussetzung, dass sich die freie Aethylsulfocarbaminsäure in Aethylsenföl und Schwefelwasserstoff spalten würde, hat sich nicht als der Thatsache entsprechend erwiesen, wohl aber geht die Reaktion vor sich, wenn man ein Metallsalz der erwähnten Säure mit einem Ueberschuss von Metalllösung destillirt:

$$(CS)\,(C_2H_5)\left.\begin{matrix} NH \\ M \end{matrix}\right\} S = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CS \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} M \\ H \end{matrix}\right\} S.$$

Destillirt man beispielsweise äthylsulfocarbaminsaures Aethylamin mit Silbernitrat, so geht mit den Wasserdämpfen ein Oel über, welches den stechenden Geruch des Senföls zeigt und bei längerer Berührung mit Silbernitrat seinen Schwefel gegen Sauerstoff unter Bildung von stechend riechendem Aethylcyanat austauscht. Den gleichen Zweck zur Darstellung des Aethylsenföls

erreicht man auch bei der Destillation des äthylsulfocarbaminsauren Aethylamins mit überschüssigem Quecksilberchlorid in wässeriger Lösung, wobei die Dämpfe Tropfen des Aethylsenföls mit überreissen.

Dass bei der Bildung des Senföls auch die sekundären und tertiären Basen des Aethylamins in Mitwirkung treten, ist durch spätere Versuche als auf einer Täuschung beruhend angegeben worden.

Das Aethylsenföl ist eine bei 134° siedende farblose, in Wasser unlösliche, in Aether lösliche Flüssigkeit.

Das Methylsenföl, dem eben genannten analog aus Methylamin dargestellt, bildet stark nach Meerrettig riechende, bei 34° schmelzende, bei 29° wieder erstarrende weisse Krystalle.

Aus Butylamin wurde von Hofmann[1]) das Butylsenföl dargestellt, dessen Schmelzpunkt bei 90° liegt.

Von Interesse ist es, dass Hofmann (l. c.) in dem ätherischen Oel der Cochlearia officinalis ein Senföl von der Formel $C_4 H_5 NCS$ entdeckte, das bei 160° siedet und mit dem anderen Butylsenföl, dessen Siedepunkt bei 148° liegt, isomer ist. Die Senfölnatur dieses Körpers zeigt sich in der Bildung eines schönen, bei 135° schmelzenden Thiosinammins.

Auch das Amylsenföl, welches bei 183—184° siedet, wurde durch analoge Reaktionen erhalten.

Aehnlich wie das Diäthylsulfocarbamid bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid Aethylsenföl lie-

---

[1]) Ber. d. d. ch. Ges. 69. 102.

fert, erhält man durch analoge Behandlung des Phenylsulfocarbamids Phenylsenföl.

$$\left.\begin{matrix} CS \\ (C_6H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 = \left.\begin{matrix} CS \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N + C_6H_5NH_2.$$

Das Phenylsenföl ist eine farblose Flüssigkeit von senfölartigem Geruch, welche bei 222° siedet, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist.

Weith[1]) versuchte das Phenylsenföl in anderer Weise darzustellen. Von dem Gedanken geleitet, dass die Isonitrile im Entstehungszustande geneigt sein möchten, Schwefel aufzunehmen und in die Senföle überzugehen, behandelte er Anilin, Chloroform und alkoholische Kalilauge mit Schwefel. Er erhielt als Produkt Sulfocarbanilid, welches sich bei längerem Kochen mit koncentrirter Chlorwasserstoffsäure in Phenylsenföl und Anilin spaltet:

$$C_6H_5NC + S = C_6H_5NCS;$$

$$C_6H_5NCS + C_6H_5NH_2 = CS\begin{cases} N\begin{cases} H \\ C_6H_5 \end{cases} \\ N\begin{cases} C_6H_5 \\ H. \end{cases} \end{cases}$$

Durch Behandeln von Ditolylsulfocarbamid mit Phosphorsäureanhydrid erhält man das charakteristisch nach Anisöl riechende Tolylsenföl C_7H_7NCS, welches bei 26° schmilzt und bei 237° siedet.

Ebenso ist es gelungen, aus der dem Toluidin isomeren Base dem Benzylamin[2]) das dem Tolylsenföl iso-

---

[1]) Ber. d. d. ch. Ges. 73. 210.

[2]) ibid. 68. 201.

mere Benzylsenföl zu erhalten, welches bei 243° siedet und dessen Geruch an die Brunnenkresse erinnert.

Von Hofmann[1]) wurde auch eine andere sowohl in der aromatischen, wie in der Fettreihe anwendbare Methode zur Darstellung der Senföle entdeckt. Durch Behandlung einer alkoholischen Lösung des sulfocarbaminsauren Salzes mit starker Lösung von Jod in Alkohol erhält man Senföl. Die Farbe verschwindet sofort unter Ausscheidung von Schwefel. Nach dem Verschwinden von freiem Jod destillirt man und erhält durch Zusatz von Wasser zum Destillat Senföl, welches sich ausscheidet. Im Retortenrückstand befinden sich jodwasserstoffsaures Aethylamin, Jodwasserstoff und Schwefel:

$$\left.\begin{matrix}(CS)\,(C_2H_5)\,NH\\(C_2H_5)\,H_2\,NH\end{matrix}\right\} S + 2\,J =$$

$$(CS)\,(C_2H_5)\,N + (C_2H_5)\,NH_2\,HJ + HJ + S;$$

oder in der aromatischen Reihe:

$$2\,C_{13}H_{12}N_2S + 2\,J = C_7H_5NS + C_{19}H_{17}N_3 + 2\,HJ + S.$$

Man hat versucht, die Senföle zu entschwefeln. Weith und Merz[2]) stellten diesen Versuch durch Einwirkung von metallischem Kupfer auf Phenylsenföl an. Sie beobachteten das Auftreten von Benzonitril und anderen Produkten. Durch neuere, noch nicht zum Abschluss gekommene Versuche stellt sich indessen nach Hofmann heraus, dass die eintretende, hierbei stattfindende Reaktion eine sehr komplexe ist.

---

[1]) Ber. d. d. ch. Ges. 69. 452.

[2]) ibid. 73. 212.

Verhalten der Senföle und der ihnen isomeren Sulfocyanate zu Reagentien.

Die Senföle zeichnen sich durch ihre grosse Reaktionsfähigkeit aus. Vor allen Dingen möchte ihre Eigenschaft, mit Ammoniak ein Thiosinammin resp. eine homologe Verbindung desselben zu bilden, als für die Senföle charakteristisch angesehen werden. Eine solche Verbindung entsteht nicht bei der Einwirkung von Ammoniak auf die eigentlichen Schwefelcyanäther. Durch Versuche hat Hofmann weiter festgestellt, dass das Aethylsenföl ebenso wie das Allylsenföl mit nascentem Wasserstoff in Base und Sulfaldehyd zerfallen:

$$\left.\begin{matrix} R \\ CS \end{matrix}\right\} N + 2\,HH = \left.\begin{matrix} R \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + CH_2\,S,$$

während das Schwefelcyanäthyl in Blausäure und Aethylmercaptan gespalten wird:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CN \end{matrix}\right\} S + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} CN \\ H \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} S.$$

Versuche haben dargethan, dass die Schwefelcyanwasserstoffsäure sowohl nach Art der Senföle in Sulfaldehyd und Ammoniak, als nach Art der Schwefelcyanwasserstoffäther in Blausäure und Schwefelwasserstoff zerfallen.

Koncentrirte Schwefelsäure wirkt auf Aethyl- und Allylsenföl in der Weise ein, dass Base und Sulfokohlenoxyd entstehen:

$$\left.\begin{matrix} R \\ CS \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} R \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + CSO;$$

während bei der Einwirkung von Schwefelcyanäthyl und Schwefelsäure als Endprodukt einer komplexen Reaktion Ammoniak, Schwefeläthyl, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure entstehen.

Schliesst man Aethyl- oder Allylsenföl mit Wasser ein und erhitzt es auf 200° oder digerirt das Gemenge beider bei 100° mit Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure, so bildet sich zunächst ein Molekül Base und Sulfokohlenoxyd, gerade wie bei konzentrirter Schwefelsäure:

$$\left.\begin{matrix} R \\ CS \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} R \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + CSO.$$

Das Sulfokohlenoxyd zerfällt unter der Einwirkung eines zweiten Wassermoleküls in Kohlensäure und Schwefelwasserstoff:

$$CSO + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = CO_2 + H_2S.$$

Unter analogen Umständen zerfällt das Schwefelcyanäthyl in Aethylsulfid, Kohlensäureanhydrid und Schwefelwasserstoff, indem auch hier die Reaktion wahrscheinlich in zwei Phasen vor sich geht:

$$\text{I.} \quad \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CN \end{matrix}\right\} S + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} S + \left.\begin{matrix} CN \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

$$\text{II.} \quad \left.\begin{matrix} CN \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + CO_2$$

Alkohol vereinigt sich mit Aethylsenföl zu halbgeschwefeltem Aethylurethan, mit Allylsenföl zu halb-

geschwefeltem Allylurethan und mit Phenylsenföl zu der entsprechenden Phenylverbindung. Beim Phenylsenföl wurde auch der geschwefelte Phenylurethan durch Einwirkung von Phenylmercaptan erhalten, welcher in der Aethylreihe wahrscheinlich auch durch Einwirkung von Aethylmercaptan auf Aethylsenföl entsteht:

$$\left.\begin{matrix} R \\ CS \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} S = CS \left\{\begin{matrix} SC_2H_5 \\ NHR. \end{matrix}\right.$$

Konstitution der Senföle.

Aus den vorhergehenden Thatsachen ist einleuchtend, dass die chemische Natur der in der Fett- und aromatischen Reihe künstlich dargestellten CNS-haltigen Körper unter dem Einflusse des Schwefelkohlenstoffs dargestellten Verbindungen in ihrem Verhalten dem Senföl par excellence analog sind. Man kann in der That in den vorhergehenden Gleichungen unter R sowohl die C_3H_5- als die C_2H_5-Gruppe etc. verstehen, während bei den Umsetzungsprodukten des Schwefelcyanäthyls ganz andere Gruppirungen erscheinen. Fragt man sich nach der Anordnung der einzelnen Elemente, so kommt man aus den erwähnten Reaktionen zu dem Schlusse, dass in den Senfölen der Stickstoff die Vermittelung zwischen Alkoholrest und der CS-Gruppe veranlasst:

$$R - N = CS;$$

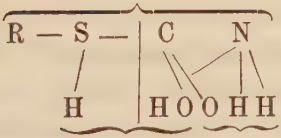
während in den Schwefelcyanäthern der Alkoholrest durch Vermittelung des Schwefels mit dem Cyan vereinigt ist:

$$R - S - CN.$$

So findet man, dass bei Einwirkung von Reagentien auf die Senföle die CS-Gruppe überall austritt, während der Stickstoff sich mit Wasserstoff und dem Alkoholrest zu Base vereinigt. Andererseits sieht man bei den Schwefelcyanäthern den Schwefel mit dem Alkoholradikal resp. Wasserstoff vereinigt austreten, indem sich bei diesen die CN-Gruppe als solche oder in ihren Zersetzungsprodukten als Ammoniak und Kohlensäure ausscheidet, z. B.:

Senföl.

Aether.



Dies ist in kurzen Zügen das, was bisher über die Senföle bekannt ist; möge es mir gestattet sein, in dem Folgenden einen kleinen Beitrag zur Erweiterung der Kenntniss speziell des Phenylsenföls zu liefern.

Die hierzu nöthigen Versuche sind in dem Berliner Universitätslaboratorium ausgeführt worden.

I. Isocyanphenylchlorid.

Leitet man nach Sell[1]) Chlor in Aethylsenföl, so entsteht eine Verbindung der in zwei Molekülen Senföl ein Wasserstoff durch Chlor resp. nach Behandlung mit Natronlauge, in sekundärer Weise, durch die Hydroxylgruppe ersetzt ist.

Bei der Verschiedenheit, welche sich in den Reaktionen der aromatischen und der Fettreihe zeigt, war es von Interesse, die Einwirkung des Chlors auf ein Senföl aus der ersteren Reihe zu studiren, zu welchem Zwecke ich das Phenylsenföl wählte.

Während Chlor auf dieses im unverdünnten Zustand so heftig einwirkt, dass man nicht im Stande ist, die einzelnen Phasen der Reaktion zu verfolgen, lässt sich dieses mit Leichtigkeit erreichen, wenn man das Senföl durch ein Lösungsmittel verdünnt. Anfangs wählte ich hierzu Aether, da aber die Chlorirungsprodukte des Aethers sekundäre Einwirkung auf die gechlorten Produkte des Senföls ausübten, zog ich es bei späteren Versuchen vor, solche Lösungsmittel anzuwenden, auf welche Chlor unter den bewandten Umständen keine Einwirkung hat und fand diese in vierfach Chlorkohlenstoff, statt dessen ich später auch das gleich dienliche und leichter zu beschaffende Chloroform anwandte. Ein Chlorstrom in ein Gemisch von 1 Vol. Senföl und 1 Vol. Chloroform geleitet, bringt

---

[1]) Ber. d. d. ch. Ges. 73. 322.

diese Mischung zur Erwärmung, so dass man genöthigt ist, das Gefäss, in welchem sich letztere befindet, zur Mässigung der Reaktion abzukühlen. Die gelbe Flüssigkeit wird braunroth und es entweicht anfangs keine Spur von Chlorwasserstoff, dessen Auftreten indessen bei länger fortgesetzter Einwirkung beobachtet wurde. Ich trieb die Operation so weit, bis die über der Flüssigkeit befindliche Luftschicht durch Chlor verdrängt war und ich eine komplette Absorption annahm. Die an der Luft rauchende, stechend riechende, die Schleimhäute der Nase und des Halses furchtbar reizende Flüssigkeit wurde der Destillation unterworfen, wobei sich neben Chloroform unter den bei niedrigerer Temperatur siedenden Produkten beträchtliche Mengen von Chlorschwefel herausstellten. Nach Entfernung dieser Produkte, welche grösstentheils bis 100° übergingen, stieg das Thermometer rasch bis 195° und dann langsam bis 215°. Das innerhalb dieser Temperaturgrenzen übergehende Produkt sammelte ich gesondert auf und fand, dass der bei weitem grösste Theil desselben ziemlich konstant bei 211—212° überging. Die hierbei beobachtete Zersetzung an der Luft suchte ich durch einen Wasserstoffstrom zu verhindern, welches auch bis zu einem gewissen Grade gelang, wenn sich dieselbe auch nicht vollständig verhindern liess. In Folge dieser Erscheinung war es denn auch nicht zu verwundern, wenn die Analysen des möglichst gereinigten, aber schwer verbrennlichen Produktes Zahlen gaben, welche der von mir für diesen Körper aufgestellten Formel nur annähernd entsprachen.

0,3144 Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt lieferten:

0,5324 Kohlensäure und
0,0852 Wasser.

Diese Zahlen entsprechen einem Procentgehalt von:

46,18 Kohlenstoff und
3,01 Wasserstoff.

Die Chlorbestimmung wurde nach Carius ausgeführt und ergab aus:

0,2502 Substanz
0,4072 Chlorsilber,

welches einem Procentgehalt von 40,29 Chlor entspricht. Wenn ich nun trotzdem nicht anstehe, dem von mir dargestellten Körper die Formel $C_7 H_5 NCl_2$ zu geben, welche

48,28 Kohlenstoff,
2,87 Wasserstoff und
40,80 Chlor

verlangt, so möchte ich die Berechtigung hierzu in den Reaktionen finden, welche unter Annahme der Formel die von mir erhaltenen Resultate erklären.

Das Produkt stellt eine gelbliche, äusserst heftig riechende, die Augen zu Thränen, den Gaumen zu Husten reizende Flüssigkeit dar, die, wie schon gesagt, bei 211—212° unter theilweiser Zersetzung siedet, in Wasser unlöslich ist, dagegen von Methylalkohol, Aethylalkohol, Anilin, Eisessig und anderen Körpern augenblicklich unter den heftigsten Reaktionen angegriffen wird. Die Produkte dieser Reaktionen sollen in dem Folgenden näher beschrieben werden. Sie bestätigen

die oben von mir angenommene Formel und erklären die Einwirkung des Chlors auf Phenylsenföl durch folgende Gleichung:

$$C_6H_5NCS + 2\,ClCl = C_6H_5NCCl_2 + SCl_2.$$

Das Chlor nimmt also hierbei den Schwefel einerseits unter Bildung von Chlorschwefel heraus, indem zwei Chloratome an die Stelle des Schwefelatoms getreten sind. Der von mir dargestellte Körper ist also das Dichlorid des Isocyanphenyls und kann Isocyanphenylchlorid genannt werden. Seine Konstitution ist demnach folgende:

$$C_6H_5 - N = C\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown Cl\end{matrix}.$$

II. Einwirkung von Eisessig auf den Körper.

Schon bei blosser Berührung mit Eisessig tritt bei dem Isocyanphenylchlorid eine äusserst heftige, von starker Wärmeentbindung begleitete Reaktion ein, welche man schliesslich durch gelinde Wärme unterstützt. Es entweicht ein Gas, welches Barytwasser trübt und als Kohlensäure erkannt wurde, während der Rückstand erstarrte. Derselbe lieferte nach der Umkrystallisation aus heissem Wasser schöne, weisse, glänzende Blättchen, welche einen Schmelzpunkt von 111—112° hatten und sich als Acetanilid herausstellten. Die Identität dieses Körpers mit Acetanilid wurde durch Vergleich aller seiner Eigenschaften konstatirt. Ich glaubte anfangs, mir diese Reaktion in der Weise zu erklären, dass die Essigsäure nach der Gleichung:

$$C_6H_5NC\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + C_2H_3\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\Big\} O = \begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\Big\} N + CO\,Cl_2$$

auf das Isocyanphenylchlorid einwirke, indem sich unter Entbindung von Phosgengas Acetanilid bilde. Das Phosgengas würde dann beim Durchleiten durch Barytlösung in Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäure zerfallen sein. Ich fühlte mich deshalb veranlasst, das entweichende Gas näher zu untersuchen. Wenn dasselbe wirklich Phosgengas war, so musste es beim Einleiten in Anilin Diphenylharnstoff liefern. Nach der Gleichung:

$$CO\,Cl_2 + 2\,C_6H_5NH_2 =$$
$$2\,HCl + CO\begin{cases}NH\,(C_6H_5)\\NH\,(C_6H_5).\end{cases}$$

Ich stellte diesen Versuch an, indem ich die Einwirkung in einem Kölbchen vornahm und das entweichende Produkt in Anilin leitete. Auch hier wurde die Reaktion durch Anwendung von Wärme zu Ende geführt. In der Vorlage erschien eine halbflüssige, von einer weissen Krystallmasse durchzogene, noch viel freies Anilin enthaltende Masse, in welcher sich der Diphenylharnstoff nicht nachweisen liess. Zur Entfernung des überschüssigen Anilins wurde ein Strom heissen Wasserdampfes durch die Masse geleitet und blieben nach Uebertreibung des Anilins mit den Wasserdämpfen weisse Krystalle zurück, deren Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften sie zweifellos als Acetanilid herausstellten. Um sich die Bildung des Acetanilids unter diesen Umständen erklären zu können, war es nur

möglich, dass eins der Produkte der Reaktion Acetylchlorid sei, welches mit dem in der Vorlage befindlichen Anilin nach bekannter Reaktion Acetanilid bildet. Dieses Chloracetyl musste nachgewiesen werden. Ich liess die Einwirkung des Eisessigs auf das Isocyanphenylchlorid in einem mit Kühler verbundenen Kölbchen vor sich gehen und erhielt in der Vorlage eine farblose, an der Luft rauchende, stechend riechende Flüssigkeit, welche mit Alkohol den wohlbekannten Geruch des Essigäthers lieferte, also zweifellos Acetylchlorid gewesen ist. Hierdurch erklärt sich die vor sich gehende Reaktion nach folgenden Phasen.

Zunächst liefert ein Molekül Isocyanphenylchlorid mit einem Molekül Essigsäure Salzsäure, Chloracetyl und Phenylcyanat:

$$C_6 H_5 NCCl_2 + C_2 H_3 OOH =$$
$$HCl + C_2 H_3 OCl + C_6 H_5 NCO.$$

Salzsäure und Chloracetyl gehen über, während Phenylcyanat sich mit einem zweiten Molekül Essigsäure zu Kohlensäure und Acetanilid umlagert:

$$C_6 H_5 NCO + C_2 H_3 OOH =$$
$$C_6 H_5 C_2 H_3 O . HN + CO_2.$$

III. Isocyanphenylchlorid und Silberoxyd.

Bringt man scharf getrocknetes Silberoxyd in kleinen Portionen mit Isocyanphenylchlorid zusammen, so entsteht eine Reaktion, die so heftig ist, dass ein Theil der Masse verkohlt. Beim Erwärmen tritt der stechende, in die Augen beissende Geruch des Phenylcyanats auf,

welcher keinen Zweifel darüber aufkommen lässt, dass bei dieser Reaktion zwei Chloratome durch ein Sauerstoffatom vertreten werden:

$$C_6 H_5 NCCl_2 + Ag_2 O =$$
$$2 AgCl + C_6 H_5 NCO.$$

Zur Bestätigung wurde das vom Silberoxyd abdestillirte Produkt mit Ammoniak und Anilin zusammengebracht und lieferte augenblicklich die entsprechenden Mono- und Diphenylharnstoffe als schöne krystallinische Verbindungen.

IV. Isocyanphenylchlorid und Anilin.

Setzt man zu Isocyanphenylchlorid Anilin, indem man das Gemenge einen Moment schwach erwärmt, so tritt eine ebenfalls äusserst heftige Reaktion ein. Die ganze Masse erstarrt zu einem gelbbraunen Harz, welches aus einem Gemenge von Wasser und Alkohol umkrystallisirt, kleine weisse Blättchen liefert. Diese stellten sich als das chlorwasserstoffsaure Salz einer Base heraus, welche aus demselben durch Ammoniak frei gemacht, als weisse krystallinische Masse herausfiel. Da der amorphe Zustand eine Reinigung der freien Base zur Analyse nicht gestattete, musste ich mich begnügen, dieselbe als chlorwasserstoffsaures Salz der Analyse zu unterwerfen und krystallisirte sie zu diesem Zwecke mehrmals aus einem Gemenge von Alkohol und wenig koncentrirter Chlorwasserstoffsäure um. Der Schmelzpunkt dieses Salzes lag bei 207° und er-

hielt ich aus der zunächst nur bei 100° getrockneten Substanz folgende analytische Resultate:

0,2846 Substanz lieferte
0,7610 Kohleusäure und
0,1610 Wasser.

Ferner ergab die nach Carius gemachte Chlorbestimmung:

0,2496 Substanz,
0,1069 Chlorsilber.

Diese Zahlen führen auf die Bruttoformel:

$$C_{38}\,H_{38}\,N_6\,Cl_2\,O,$$

deren theoretische Werthe ich mit den durch den Versuch gefundenen Zahlen zusammenstelle:

		Theorie.	Versuch.
C_{38}	— 456	68,57	68,61
H_{38}	— 38	5,72	6,28
N_6	— 84	12,63	—
Cl_2	— 71	10,68	10,59
O	— 16	2,40	—
	665	100,00.	

Aus diesen Zahlen würde sich ergeben, dass ich es mit dem chlorwasserstoffsauren Salz einer mit dem Triphenylguanidin isomeren Base zu thun hatte, welche bei 100° ein halbes Molekül Wasser zurückhält, und würde sich die Bildung dieses Körpers durch die Gleichung:

$$C_6\,H_5\,NCCl_2 + 2\,C_6\,H_5\,NH_2 =$$
$$2\,HCl + C_6\,H_5\,NC \begin{cases} C_6\,H_5\,HN \\ G_6\,H_5\,HN \end{cases}$$

veranschaulichen lassen.

Um mich zu vergewissern, ob das Salz sich bei höherer Temperatur im wasserfreien Zustande erhalten lässt, führte ich eine Chlorbestimmung desselben aus, nachdem ich es bis zum konstanten Gewicht bei 120° getrocknet hatte, und erhielt aus

0,2524 Substanz
0,1119 Chlorsilber, entsprechend
10,97 Chlor.

Die Formel: $C_6 H_5 NC (C_6 H_5 NH)_2$ verlangt 10,94 Chlor.

V. Isocyanphenylchlorid und Wasser.

Während Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ohne bemerkbare Einwirkung auf das Isocyanphenylchlorid ist, bildet sich aus einem Gemenge derselben eine feste Krystallmasse, wenn man beide bei 100° im geschlossenen Rohr digerirt. Diese Krystallmasse wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und lieferte die charakteristischen, farblosen, langen Nadeln von Diphenylharnstoff.

Da wir später beim Alkohol sehen werden, dass sich Aethylphenylurethan bei Einwirkung des letzteren aus Isocyanphenylchlorid bildet, so lässt sich die Entstehung dieses Harnstoffs durch folgende Reaktion erklären. Zunächst bildet sich aus dem Isocyanphenylchlorid und Wasser Chlorwasserstoffsäure und Phenylcarbaminsäure:

$$C_6 H_5 NCCl_2 + 2 H_2 O =$$
$$2 HCl + CO \begin{cases} OH \\ NH (C_6 H_5). \end{cases}$$

Zwei Moleküle dieser Carbaminsäure vereinigen sich alsdann unter Austritt von Wasser und Kohlensäure, deren Entwickelung ebenfalls beobachtet wurde, zu Diphenylharnstoff:

$$2\,CO\begin{cases}OH\\NH\,(C_6\,H_5)\end{cases} =$$

$$H_2\,O + CO_2 + CO\begin{cases}NH\,(C_6\,H_5)\\NH\,(C_6\,H_5).\end{cases}$$

In der Mutterlauge wurde gleichzeitig Anilin als chlorwasserstoffsaures Salz nachgewiesen, und erklärt sich die Bildung so, dass die Elemente des Wassers zu dem Phenylcyanat hinzugetreten sind, zu dem unter Einfluss des Wassers aus dem Isocyanphenylchlorid gebildeten Phenylcyanat. Die Reaktion wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_6\,H_5\,NCO + H_2\,O = C_6\,H_5\,NH_2 + CO_2.$$

VI. Isocyanphenylchlorid und Alkohol.

Alkohol wirkt mit so grosser Heftigkeit auf das Isocyanphenylchlorid, dass man nur mit grosser Mühe die Reaktion zu mässigen im Stande ist. Es entweicht Chlorwasserstoffsäure in beträchtlicher Menge und ein mit grün gesäumter Flamme brennendes Gas, welches Chloräthyl ist. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde das Gemenge beider im geschlossenen Rohr bei 100° digerirt.

Die Reaktion verläuft in diesem Falle nach der Gleichung:

$$C_6H_5NCCl_2 + 2\,C_2H_6O =$$
$$HCl + C_2H_5Cl + CO\begin{cases} O(C_2H_5) \\ NH(C_6H_5), \end{cases}$$

so dass als Produkt das Urethan der Phenylcarbaminsäure entstand. Dieses wurde zur weiteren Bestätigung mit Phosphorsäureanhydrid der Destillation unterworfen, wobei der stechende Geruch des Phenylcyanats auftrat:

$$CO\begin{cases} O(C_2H_5) \\ NH(C_6H_5) \end{cases} - C_2H_5OH = C_6H_5NCO.$$

Durch Einwirkung des auf diese Weise erhaltenen Phenylcyanats auf Ammoniak und Anilin wurden wieder ohne jede Schwierigkeit die entsprechenden Harnstoffe erhalten.

Bei Einwirkung des Methylalkohols wurde eine ähnliche heftige Reaktion beobachtet und verhielt sich das Einwirkungsprodukt auch in seinen sonstigen Eigenschaften dem vorher erwähnten ähnlich.

VII. Isocyanphenylchlorid und Schwefelwasserstoff.

Aus den erwähnten Reaktionen geht ohne Zweifel die eingangs genommene Formel $C_6H_5NCCl_2$ für den durch die Einwirkung von Chlor auf Senföl entstehenden Körper hervor und es lag damit der Gedanke nicht fern, aus demselben durch rückwärtige Substitution das Chlor durch Schwefel zu ersetzen und dadurch zu dem Ausgangsprodukt wieder zurückzukehren.

Diese Absicht wird durch Schwefelwasserstoff in vollkommenster Weise zur Wirklichkeit gemacht. Leitet man in die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff ein, so erwärmt sich die Flüssigkeit bedeutend, indem Ströme von Chlorwasserstoffsäure entweichen. Setzt man das Durchleiten des Schwefelwasserstoffes fort, bis sich keine Chlorwasserstoffsäuredämpfe mehr entbinden, so bleibt in dem Gefäss eine Flüssigkeit zurück, die sich als Phenylsenföl herausstellt. Die Ausbeute kann man fast als eine quantitative bezeichnen. Das so dargestellte Senföl zeigt unter allen Umständen bis in das Kleinste die Eigenschaften des Ausgangsproduktes.

Durch die partielle Synthese des Senföls schienen die Bedingungen zur Bildung anderer Senföle gegeben, indem man beispielsweise durch Einleiten von Selenwasserstoff in Isocyanphenylchlorid Selenphenylsenföl zu erhalten vermuthen konnte. Der angestellte Versuch ergab indessen ein negatives Resultat, indem sich Selenabschied und Chlorwasserstoffsäure und ein übelriechendes Produkt (Cyanphenyl) bildeten.

VIII.

Es sind noch einige Bemerkungen über die Einwirkung des Ammoniaks auf Isocyanphenylchlorid hinzuzufügen.

Digerirt man letzteres mit wässerigem Ammoniak am Rückflusskühler, so erstarrt die Masse erst nach einer längere Zeit andauernden Digestion. Es entsteht

eine harzige Masse, die indifferent ist. In heissem Alkohol löst sich dieselbe und fällt durch Wasser als weisses Harz wieder aus. Die Analysen dieses gaben bisher keine befriedigenden Zahlen.

Immerhin muss hier noch eine Beobachtung Platz finden, welche auf die Einwirkung des Chlors auf das Senföl ein weiteres Licht wirft.

Digerirt man nicht das durch Destillation gereinigte Produkt, sondern das Rohprodukt der Einwirkung des Chlors auf Phenylsenföl, aus dem man vorher allerdings Chlorschwefel und Chloroform durch Destillation entfernt hatte, mit wässerigem Ammoniak, so bekommt man ebenfalls ein harziges Produkt, welches in seinen Eigenschaften, Löslichkeitsverhältnissen etc. sich gerade so verhält, wie das durch Einwirkung von Ammoniak auf das gereinigte Isocyanphenylchlorid erhaltene. Dagegen setzt die Flüssigkeit beim Erkalten sehr schöne weisse Krystallblättchen ab, welche mit Leichtigkeit aus heissem Wasser umkrystallisirt und rein dargestellt wurden. Dieselben wurden nach jeder Richtung hin einer genauen Analyse unterworfen. Es ergaben:

I. 0,2914 der bei 100° getrockneten Substanz
0,5226 Kohlensäure
0,1128 Wasser.

II. 0,2768 Substanz lieferten
0,4992 Kohlensäure und
0,1110 Wasser.

III. 0,1792 Substanz bei
764,4 mm. Barometerstand und

17° C ergaben
25 CC Stickstoff.

IV. 0,2743 Substanz gaben nach Carius
0,2300 Chlorsilber.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel:

$$C_7 H_7 N_2 ClO,$$

wie eine Vergleichung der theoretischen Werthe dieser Formel durch die beim Versuch gefundenen Zahlen zur Genüge beweist:

	Theorie.		Versuch.			
			I.	II.	III.	IV.
C_7 =	84	49,3	48,91	49,2	—	—
H_7 =	7	4,1	4,3	4,4	—	—
N_2 =	28	16,4	—	—	16,28	—
O =	16	9,4	—	—	—	—
Cl =	35,5	20,8	—	—	—	20,7
	170,5	100,00.				

Diese Formel ist unter der Annahme zu erklären, dass wir es hier mit einem Körper zu thun haben, der sich als Isocyanphenylchlorid darstellt, in dem einerseits an die Stelle von einem Chloratom die HO-Gruppe, an die Stelle des anderen Chloratoms die NH_2-Gruppe getreten ist, während andererseits ein Wasserstoffatom des Phenylkerns durch Chlor ersetzt ist. Wenn diese Annahme richtig ist, so muss dieser Körper mit festem Kaliumhydrat Chloranilin geben:

$$C_6 H_4 ClNC \left\{ \begin{matrix} OH \\ NH_2 \end{matrix} \right. + H_2 O =$$

$$NH_3 + CO_2 + C_6 H_4 Cl NH_2.$$

Der Versuch bestätigte die Annahme, indem das Destillat in der Vorlage in Krystallen erstarrte, welche alle Eigenschaften des Chloranilins besassen.

Die Entstehung dieses Körpers lässt auf die Existenz einer Substanz schliessen, welche sich als Isocyanphenylchlorid auffassen lässt, in welchem durch weitere Einwirkung von Chlor letzteres an die Stelle eines Wasserstoffs im Phenylkern getreten ist. Die Isolirung dieses Körpers ist bisher noch nicht gelungen, wenn auch seine Existenz durch das eben erwähnte Umsetzungsprodukt ausser Zweifel sein möchte. Es deutet der zuletzt besprochene Versuch darauf hin, dass Chlor bei seiner Einwirkung auf Phenylsenföl zunächst den Schwefel herausnimmt und an dessen Stelle tritt, dass nach vollständiger Umsetzung das Chlor weiter auf das Phenyl einwirkt, wobei sich von Neuem die Thatsache herausstellt, dass es die letztere Substitution nur mit Schwierigkeit bewirkt, wie dies ja vom Phenyl bekannt ist. Unter günstigen Umständen möchte es gelingen, auch noch die anderen Wasserstoffatome des Phenyls successive durch Chlor zu ersetzen und damit möchte durch weitere Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die gechlorten Produkte ein völlig gechlortes Senföl in Aussicht gestellt sein.

Diese Gelegenheit benutzend, erlaube ich mir, meinen hochverehrten Herren Lehrern, besonders aber den Herren Prof. Dr. A. W. Hofmann und Dr. Eug. Sell, meinen innigsten Dank auszusprechen für die ausserordentliche Aufmerksamkeit, mit welcher mir die Herren während meines Studiums zur Seite gestanden haben.